

窯業과化學工業

—窯業에서 利用되는 粉體工學을 中心으로하여—

池應業*

序 言

窯業體의 製造와 그應用을 開發하는데 必要한 基礎理論 中에는 化學工學에서 必要로하는 基礎들과 共通된 分野는 大端히 많다.

첫째 窯業體의 一般製造過程은 (1) 原料의 粗粉碎, (2) 配合, (3) 微粉碎, (4) 반죽, (5) 成形, (6) 乾燥, (7) 燒成 등의 工程으로 되어있다. 이들 工程 中에서 化學工學과 直接的으로 關聯성이 큰 것은 粉碎와 燒成에 關한 理論이라 할 수 있을 것이다.

다음으로 窯業學에서는 固體에 關한 理論이 窯業體의 各 製造過程에서 配合된 原料의 組成內에서 일어나는 여러가지 複雜한 現象과 그 機構 등을 追究하는데 있어서 不可缺의 基礎가 되며 따라서 結晶學, 表面과 界面에 關한 理論, 擴散理論, 相平衡論, 固體反應論, 結晶의 生長에 關한 理論 등이 필요하게 된다. 이와 같은 理論分野는 化學工學에서도 다루어 져야 할 것들이 아닌가 생각한다.

셋째로 일단 製造된 窯業製品의 效果的인 應用을 開發하기 위해서는 그 應用目的에 따라 各己 必要한 性質들이 測定되어야 할 것이다. 窯業에서 보편적으로 取扱되는 性質들은 Thermal properties, Optical properties, Plastic deformation 과 Viscous flow 및 Elastic deformation 을 다루는 Rheological properties, 強度, 電氣傳導性質, 誘電 및 磁氣性質 등인데 이러한 性質들을 追究하는데 基礎가 되는 學問은 化學工學徒에게도 역시 必要한 基礎學問이라고 생각된다.

以上 간단히 論議한 바와 같이 窯業學에서 必要로하는 基礎學問分野를 (1) 製造工程에서 必要한 것, (2) 各工程에서 原料組成內에서 일어나는 여러 現象과 그 機構를 研究하는데 必要한 것, (3) 效果的인 應用開發에 必要한 것의 三者로 分類하여 考察하였는데 이것 들에 關한 전부를 論議한다는 것은 너무나 廣範圍하므로 여기서는 避하기로 하고 그 中에서 粉體에 關한 理論을 主題로하여 이것이 窯業에서는 어떻게 利用되고 있는가를 簡單히 紹介하고자 한다.

窯業과 粉體

窯業原料는 일단 粉體로 하여 使用하는 것이 一般的이다. 陶磁器와 耐火物 혹은 水泥工業에서 粉碎하여 微粒子를 얻는 다는 것은 製品으로서의 目的을 最高度로 높이기 위한 手段인 것이다.

一般的으로 窯業體의 燒成工程에서는 表面反應이 主對象이므로 固體反應 혹은 Vitrification 등의 進行速度는 接觸表面과 微粒子들의 Packing 으로서 發生하는 Capillary 現象이 重要한 要素이며 反應時間, 燒成溫度 및 燒成物의 諸性質 등은 粉體의 粒度和 크게 關聯되어 있는 것이다.

窯業에서 粒度を 論하는 것은 粉碎操作이 最終目的으로서가 아니고 反應에 대한 準備操作이라는 點이다. 따라서 窯業에서는 粉碎된 原料를 粒度別로 分離하고 分離된 것을 다시 適當한 粒度分布가 되겠음 混合調節하여 希望하는 性質의 製品으로 製造한다는 것이 重要한 工程으로 되어 있다.

固體—固體系의 分離

固體와 固體를 分離하는데 使用되는 主要方法은 다음과 같다.

- i) 크기의 大小를 利用하는 分離法
 - (a) Sieving
 - (b) 液體의 抵抗을 利用
- ii) 比重의 差를 利用하는 分離法
 - (a) 眞比重의 差를 利用
 - (b) 特殊方法을 利用
- iii) 其他特殊分離法
 - (a) 磁氣利用
 - (b) 電氣泳動

窯業에서 흔히 利用되고 있는 分離法은 水簇(Elutriation)인데 이것은 水流를 利用하는 것으로 특히 粘土에서 不純物을 除去하는데 널리 使用되고 있다. 粘土의 水簇作業은 粒度分離以外에 粘土粒子의 表面에 吸

*漢陽大學校 工科大学 窯業科

着되어 있는 여러가지 종류의 이온들을 單一이온으로 置換하는 操作도 包含되어 있는 것이 그 重要한 點이다.

固體粒子가 重力場에서 流體속을 徐徐히 沈降할때는 Stokes의 法則에 따른다,

$$v = \frac{gd^2(\rho_s - \rho)}{18\eta}$$

여기서 v 는 終末速度(沈降速度), d 粒子的 直徑, η 는 流體의 粘度, ρ_s 와 ρ 는 粒子 및 流體의 密度이다.

이식은 靜置된 濃도가 낮은 Slurry 속에서 徐徐히 沈降하는 固體에 對해서 適用되므로 粒度分布를 測定하는 데는 適合하나 液體를 運動시켜서 一定한 크기의 固體를 分離하는 데는 不適合하며 이 경우에는 Rittinger의 式을 使用한다.

$$V = c \sqrt{d_k(\rho_s - \rho)} \quad \begin{array}{l} v: \text{flow velocity of liquid} \\ \text{(mm/sec)} \\ d_k: \text{maximum diameter} \\ c: \text{constant} \left(\begin{array}{l} \text{Sphere: 2.73} \\ \text{needle: 2.37} \\ \text{plate: 1.97} \end{array} \right) \end{array}$$

粘土類의 Elutation은 다음과 같은 操業으로 한다.

(i) 原鑛을 물과 混合한다. 이 操作에서 중요한 變數는 原鑛의 含水量으로서 이것이 水壞時間과(Cylinder 形의 試驗器를 水中에 靜置하여 崩壞하는 時間, 물속에서의 粒子들의 分散度를 左右하는 因子이다. 原鑛內의 含水量이 水壞時間과 分散度に 미치는 影響은 그림 1과 2에 그 一般的인 例로서 볼 수 있을 것이다.

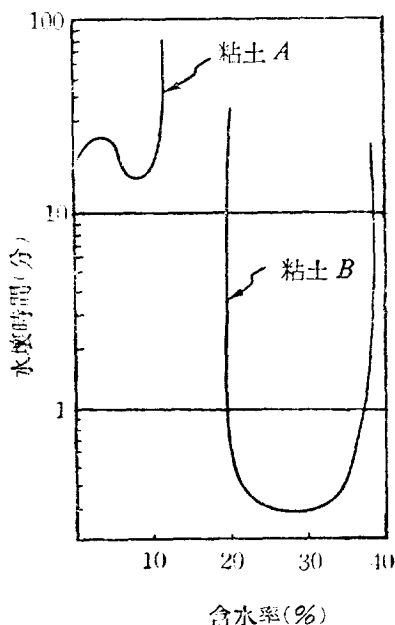


그림 1. 含水率과 水壞時間과의 關係.

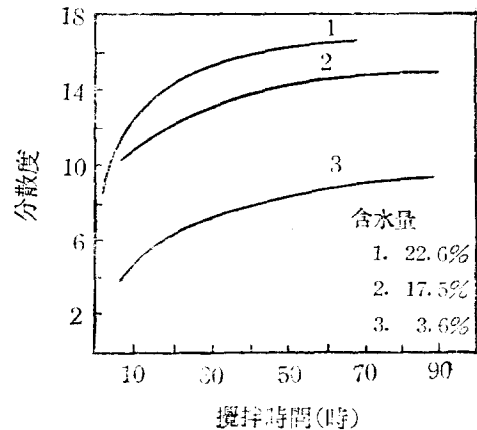


그림 2. 含水量과 攪拌時間이 分散度に 미치는 影響.

- (ii) 粗粒子는 미리 Sieve로서 除去한다.
- (iii) 浮遊하여 있는 粘土粒子를 다음 槽로 보낸다
- (iv) 다시 Sieve로서 粗粒子를 除去한다
- (v) 浮遊된 粒子를 水流로서 운반된 微細粒子를 沈澱槽에 沈降시킨다
- (iv) 沈澱物을 脫水한다

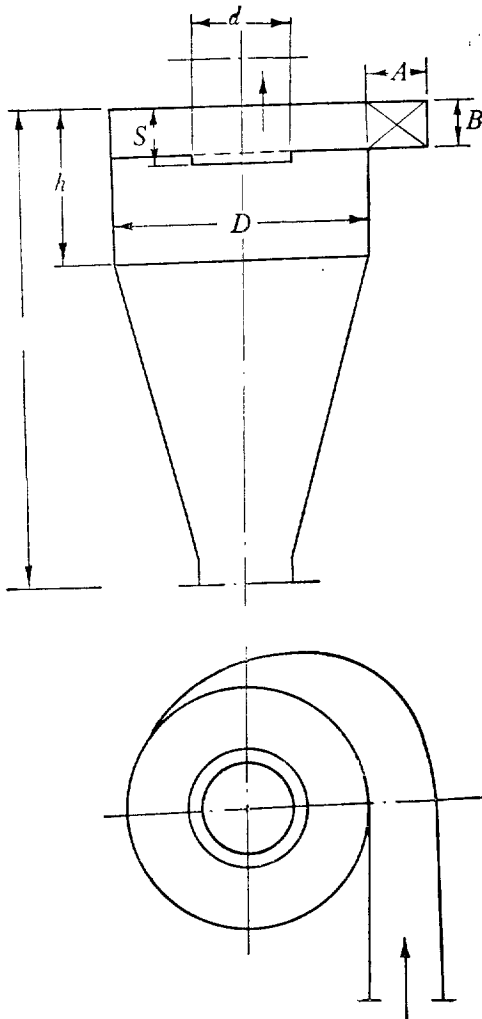
實際水洗方法은 여러가지 있으나 最近 遠心力을 利用하는 液體 Cyclone은 그 構造가 簡單하고 設置空間이 적게 必要하다는 點等의 利點이 있으므로 濃縮操作에도 利用되고 있다. 그러나 液體 Cyclone 中에서의 液體 및 粒子的 流動狀態가 복잡하고 粒子相互間의 影響이 크며 Cyclone 下部의 流動이 固體分離에 重要한 役割을 하고 있으므로 正確한 分離에는 아직 充分한 研究가 되어 있지 않다. 粒子가 分散되어 있는 媒體로부터 粒子를 分離시키기 위해서는 圓錐形의 Cyclone에 接線方向으로 導入되는 媒體에 대하여 주어진 渦流에 依하여 發生하는 遠心力을 利用한다, 그림 3에 液體 Cyclone의 基本的인 dimension의 比率를 圖示한다.

Stokes의 式이 適用된다고 하면 cyclone內의 半徑 r 인 點에서 粒子에 대한 Vr 에 依한 抗力과 遠心力이 均衡이 取해지면

$$Vr = \frac{d^2(\rho_s - \rho) Vt}{18\eta r} \quad \begin{array}{l} Vr: \text{半徑方向速度} \\ Vt: \text{接線方向速度} \end{array}$$

$$\therefore r = \frac{d^2(\rho_s - \rho) Vt^2}{18\eta V_2}$$

따라서 만일 V_r 및 V_t 가 r 의 函數로서 表示될 수 있다면 粒子가 平衡狀態를 維持하면서 回轉運動을 할 수 있는 位置를 決定할 수 있다.



$$D = (2.0 \sim 3.0)d \quad S = d$$

$$h = 2d \quad H = (4.0 \sim 60)d$$

$$A \times B = d \times 0.75\alpha$$

그림 3. 사이클론의 基本寸寸.

이 값과 軸方向의 上昇速度를 考慮하여 粒子가 流出되는 範圍가 決定될 수 있다. 또한 Cyclone의 處理能力은 다음 式으로 計算한다.

$$V = K \sqrt{HT} \text{ (cm}^3/\text{min)}$$

V: 流體의 부피

H: 流體의 入口와 出口와의 壓力差

T: 流體의 絕對溫度

粒 度 分 布

微粒子의 粒度分布狀態를 測定하는 方法은 많이 있으나 目的으로 하는 性質에 關聯하여 適切한 測定方法을 選定한 必要가 있다. 粒度測定方法을 分類한 것이 表 1에 있다.

表 1. 粉末의 粒度測定方法.

A. 直接測定法

1. 顯微鏡에 依한 方法
2. 電子顯微鏡에 依한 方法
3. Sieve에 依한 方法

B. 間接測定法

1. 粒子의 沈降法則을 利用하는 方法
2. 沈降에 遠心力을 利用하는 方法
3. 空氣透過法
4. 吸着法
5. 粒子表面溶解에 依한 方法

粒子의 沈降法則을 利用하는 測定法에도 여러가지 方法이 提案되어 있는데 그 중 一例로서 Wiegner의 沈降管에 依한 粒度測定法을 紹介한다. 沈降管의 裝置는 그림 4와 같다. Main tube A는 內徑 3.47cm, 높이 130cm 이고 下底로부터 30cm 인 場所에 閥브가 붙은 Blanch tube B(內徑 1cm)를 連結한다. 連結部로부터 위쪽으로 두 管에는 눈금이 그려져 있다. 實驗할 경우에는 B管의 閥브를 막아 놓고 試料 Suspension을 管 A에 넣고 蒸溜水를 管 B에 넣는다. 다음에 잘 混 들어서 混合한 후 閥브를 열어서 兩液을 接觸시킨다.

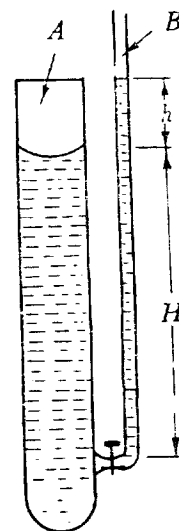


그림 4. Wiegner 沈降管.

試料液이 증류수보다 比重이 크므로 증류수의水準이 높아진다. 시간이 경과함에 따라서 粒子가 沈降하며 이에 따라서 兩液의 水面이 높아가 차차로 접근하여 결국 同一水準에 도달하게 된다. 이로서 實驗이 끝난 셈이다. 그래프에서 X軸에 時間을 Y軸에 管 A와 B 사이의 液面 높이 의 差를 플롯하면 沈降曲線을 얻는다.

管 A 속의 試料 Suspension의 比重의 變化는 粒子의 沈降量에 比例한다. 따라서 두 管의 液面 높이 의 差, h 는 管 A 속에 浮遊하고 있는 粒子의 量에 直接 比例한다. 따라서 다음 式

$$h = cp \quad c: \text{常數}$$

p : 管 A 속에 浮遊하여 있는 粒子의 量이 成立하고 沈降曲線은 다음과 같은 函數를 나타내고 있다.

$$h = f(t) \quad t: \text{時間}$$

따라서

$$p = \frac{1}{c} f(t)$$

로서 p 로부터 沈降된 粒子의 量을 곧 알 수 있다. 지금 粒子를 球形이라 생각하면 그 沈降速는 Stokes의 法則에 따라

$$V = \frac{2}{9} g \frac{\rho_s - \rho}{\eta} \frac{d^2}{2}$$

一定한 溫度에서

$$V = K \frac{d^2}{2}$$

$$\text{또는 } d = 2 K' \sqrt{v} \quad (a)$$

$$(\text{但 } K' = \frac{1}{K})$$

또한 沈降距離, H 는 알고 있으므로 어떤 時間 t' 秒 사이에 이 距離를 沈降한 粒子의 沈降速度, V' 는

$$V' = \frac{H}{t'}$$

이다. 이것을 方程式(a)에 代入하여 그 粒子의 直徑은 計算된다.

$$d' = 2K' \sqrt{H/t'}$$

時間 t' 까지는 Suspension 中の 直徑 $d > d'$ 인 粒子는 벌써 全部 沈降해버렸고 또한 Suspension 內의 下部에서는 d' 보다 큰 粒子들 中의 一部도 벌써 沈降해 버렸을 것이다. 그림 5는 沈降曲線의 一例이다. 이 曲線의 分析結果는 다음과 같다.

固體—液體의 分離

窯業에서는 粉碎 혹은 粒子의 分離 등의 過程이 大部分濕式으로 이루어지므로 固體와 液體와의 混合物에

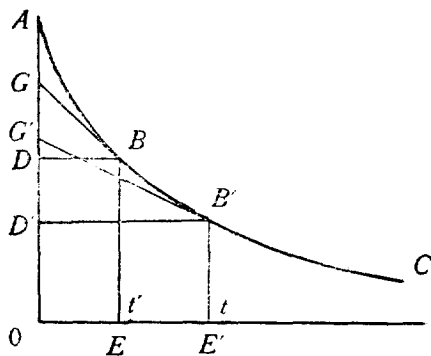


그림 5. 沈降曲線.

ABB'C: 沈降曲線

AO : 時間 t 에서의 浮遊粒子의 總量

BE : 時間 t' 에서의 浮遊粒子量

DA : 時間 t' 까지에 完全 沈降된 粒子量

BG : 點 B에서의 接線

B'F : 點 B'에서의 接線

AG : 時間 t' 까지 沈降한 粒子 量中에서 $d > d'$ 인 粒子의 量

DG : 時間 t' 까지 沈降한 粒子量 中에서 $d < d'$ 인 粒子의 量

GG' : $d' > d > d''$ 인 粒子의 量

서 兩者를 分離하는 것이 必要한 過程의 하나이다. 固體를 液體로부터 分離하는 方法에는 濾過法, 沈澱法 또는 Spray dry 등의 여러가지가 있는데 濾過法이 가장 많이 利用되고 있다. 窯業工業에서 물과 窯業原料 粒子와의 混合分散系(Slip라고 함)에서 粒子를 물로부터 分離하는 데는 Cake filter를 使用하고 있다.

可塑性을 가진 粘土粒子들을 통해서 물이 흐르는 現象에서의 透水率은 Ceramics의 製造工程에서 基本的인 問題인 것이다. 이 問題는 Slip의 여과 뿐만 아니고 Casting formation 및 乾燥에서도 重要한 役割을 한다. 따라서 透水率의 測定方法이 必要한 것인데 특히 窯業에서 응용될 수 있는 것에 대해서 그 一例를 들어보기로 한다.

Hagen-Poiseuille의 法測에 의하면 管의 內徑을 d , 그 길이를 l , 流體의 粘度를 η , 平均流速를 u 라고 하고 管兩端의 壓力差를 p 라고 하면 다음과 같다.

$$p = \frac{32\eta l}{gd^2} u \quad (b)$$

또한 m 을 hydraulic radius라하면 이것은 다음과 같이 定義된다.

$$m = \frac{\text{管의 單位 길이 內의 浮力}}{\text{單位 길이의 wetting된 表面의 力}}$$

$$\text{圓管의 경우는 } m = \frac{d}{4}$$

圓管의 경우를 생각하면 方程式 (b) 는

$$u = \frac{gpm^2}{2\eta l} \quad (c)$$

(c) 式에서 2는 cylinder의 斷面이 圓인 경우에 適用되는 것이지만 斷面의 모양이 圓이 아닌 경우는 다음과 같다.

圓.....2.00

橢圓(半軸을 각각 a, b 라고 하면)

$$a = 2b \dots\dots\dots 2.13$$

$$a = 10b \dots\dots\dots 2.45$$

四角形(一邊을 각각 a, b 라하면)

$$a = b \quad (\text{正四角形}) \dots\dots\dots 1.78$$

$$a = 2b \dots\dots\dots 1.94$$

$$a = 10b \dots\dots\dots 2.65$$

$$a = \infty b \dots\dots\dots 3.00$$

random 하게 配列되어 있는 球狀固體에서는 固體粒子 사이의 간격의 形態는 그 斷面의 모양이 긴 橢圓 또는 長方形이 되는 것이 一般的이므로 數因子를 그 대신 22.5로 취하는 편이 좋다.

$$u = \frac{gpm^2}{2.5\eta l} \quad (d)$$

固體粒子的 壓縮體에서는 單位容積 內의 粒子間격의 厚피를 E , 表面積을 S 라하고 完全히 液體로서 飽和되어 있다면

$$m = \frac{E}{S}$$

固體의 單位容積의 表面積을 Sp 라고 하면

$$S = (1-E)Sp \quad (e)$$

이 Sp 를 固體의 Permeability surface area (透過表面積)이라 定義한다.

球狀固體의 壓縮體內의 毛細管을 통해서 流出되는 液體의 流出比率는 다음式으로 주어진다.

$$u = \frac{g p E^2}{2.5 S p^2 (1-E)^2 \eta l} \quad (f)$$

壓縮體의 斷面積을 A 라고 하면 毛細管의 全斷面積은 EA 로 表示된다. 實驗의으로 壓縮體를 통해서 液體의 流出되는 平均速度 u' 를 求하여 毛細管을 통하는 平均速度로 고칠때는 $\frac{A}{EA}$ 卽 $\frac{1}{E}$ 를 곱해야 할것이다. 또한 液體는 壓縮體를 통해서 直線의으로 흐르는 것이 아니다. 지금 測定된 壓縮體의 두께를 l' 라하던 實際로 流出되는 通路의 길이는 l 일 것이므로 이 l 라는 길이를 통해 流出되는 速度를 얻기 위해서는 l/l' 을 또한 곱해야 할 것이다. 따라서 平均速度, u 는

$$u = u' \frac{1}{E} \frac{l}{l'}$$

일 것이고, u' 는 다음과 같이 된다.

$$u' = \frac{g p E^2}{2.5 \frac{l}{l'} S p^2 (1-E)^2 \eta l} \quad (g)$$

또한 壓縮體의 透水率 K 는 다음과 같다.

$$K = \frac{\eta l' u'}{p} \quad (h)$$

上記 두 方程式으로부터

$$S p^2 = \frac{g E^3}{2.5 \left(\frac{l}{l'}\right)^2 K (1-E)^2}$$

이 式에서 $\frac{l}{l'}$ 의 값을 實驗的으로 決定하면 式은 더 簡單化할 것이다. Carman 은 着色液으로서 壓縮體內를 通過하는 通路를 調査하여 다음 式을 提案하였다.

$$S p^2 = \frac{g E^3}{5 K (1-E)^2} \quad (i)$$

위의 두 方程式 (h) 와 (i) 로부터 壓縮時間 t 와 壓縮體의 두께 l' 사이의 關係式을 求할 수 있다. 얻어지는 結果式은 다음과 같다.

$$\frac{l'^2}{t} = \frac{2 p g E^3}{5 S p^2 \eta (y-1) (1-E)^2}$$

y : 固體 $(1-E)$ 의 容積을 가진 Slip의 體積

그러나 위의 理論은 다음과 같은 假定下에 成立할 수 있다. (1) 壓縮體의 層은 두꺼워져도 氣孔率에는 變化이 없다. (2) 粘土表面에 물이 吸着되어도 氣孔率의 變化는 없다. (3) 여과가 일어나는 구멍面에서의 粘土附着과 이온 交換 등의 現象 때문에 생기는 透水率의 變化는 無視한다. 따라서 粘土-水分의 分離에 대해서는 위의 理論에서 E 의 값을 補正하여 E 대신에 E_1 의 값을 使用한다. E_1 은 110°C 에서 건조하여 얻은 壓縮體의 氣孔率에 特定溫度와 特定溫度에서 건조했을 때에 粘土에 吸着되어서 남아있는 水分量의 百分率로 부터 얻어진 因子를 곱한 값이다.

結 言

以上 極히 간단하게 窯業에서 粉體를 다루는데 利用되는 基礎理論의 一例를 粒度分布와 固體-固體의 分離 및 固體-液體의 分離에서 찾아보았다. 특히 粉體의 壓縮體를 高溫에서 燒成할 때 일어나는 여러 現象의 解析, 毛細管壓力에 의한 熔融點 低下와 界面現象 및 그 밖에 擴散理論, 窯業體에서의 Rheology 現象 등 窯業에서 다루고 있는 化學工學의 原理는 헤아릴 수 없을 정도로 많다.

窯業學 分野에 化學工學徒들의 進出을 크게 기대하면서—

